



DOCKET NO.: 51876P287

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

LEE MI DO, ET AL.

Application No.: 10/033,445

Filed: December 28, 2001

For: **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
DEVICE AND PREPARATION THEREOF**

Art Group: 1774

Examiner: Marie Rose Yamnitzky

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

REQUEST FOR PRIORITY

Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely:

COUNTRY	APPLICATION NUMBER	DATE OF FILING
Korea	2000-0087121	30 December 2000

☒ A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

Blakely, Sokoloff, Taylor & Zafman LLP

Dated: May 25, 2004

12400 Wilshire Boulevard, 7th Floor
Los Angeles, CA 90025
Telephone: (310) 207-3800

Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 87121 호
Application Number PATENT-2000-0087121

출원년월일 : 2000년 12월 30일
Date of Application DEC 30, 2000

출원인 : 한국전자통신연구원 외 1명
Applicant(s) KOREA ELECTRONICS & TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INST



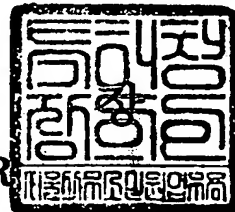
2001 년 11 월 08 일

특

허

청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.12.30
【발명의 명칭】	유기전기발광소자 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	Organic electro-luminescent device and the preparation thereof
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술원
【출원인코드】	3-1998-098866-1
【대리인】	
【성명】	특허법인 신성 정지원
【대리인코드】	9-2000-000292-3
【포괄위임등록번호】	2000-051975-8
【대리인】	
【성명】	특허법인 신성 원석희
【대리인코드】	9-1998-000444-1
【포괄위임등록번호】	2000-051975-8
【대리인】	
【성명】	특허법인 신성 이지연
【대리인코드】	9-2000-000058-6
【포괄위임등록번호】	2000-051975-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	도이미
【성명의 영문표기】	DO, Lee Mi
【주민등록번호】	600707-2403419
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 403-404
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이정의
【성명의 영문표기】 LEE, Jeong Ik
【주민등록번호】 701216-1258215
【우편번호】 441-113
【주소】 경기도 수원시 권선구 세류3동 831-7
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 추혜용
【성명의 영문표기】 CHU, Hye Yong
【주민등록번호】 640803-2829416
【우편번호】 305-390
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 나래아파트 107-801
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김성현
【성명의 영문표기】 KIM, Seong Hyun
【주민등록번호】 650815-1108918
【우편번호】 305-503
【주소】 대전광역시 유성구 송강동 그린아파트 308-404
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정태형
【성명의 영문표기】 ZYUNG, Tae Hyoung
【주민등록번호】 540924-1066821
【우편번호】 305-345
【주소】 대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 109-1504
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이효영
【성명의 영문표기】 LEE, Hyo Young
【주민등록번호】 640125-1646412

【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 310-206
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	심홍구
【성명의 영문표기】	SHIM,Hong Ku
【주민등록번호】	460315-1405510
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 132-1302
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정병준
【성명의 영문표기】	JUNG,Byung Jun
【주민등록번호】	760512-1481810
【우편번호】	601-062
【주소】	부산광역시 동구 범일2동 662-25
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤종복
【성명의 영문표기】	Y00N,Chong Bok
【주민등록번호】	720502-1010611
【우편번호】	131-201
【주소】	서울특별시 중랑구 면목1동 129-50
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 특허법인 신성 정지원 (인) 대리인 특허법인 신성 원석희 (인) 대리인 특허법인 신성 이지연 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	16 면 16,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원

【심사청구료】	24	항	877,000	원
【합계】	922,000		원	
【감면사유】	정부출연연구기관			
【감면후 수수료】	461,000		원	
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 위임장_1통			

【요약서】**【요약】**

본 발명은 유기전기발광소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(파라-(디메틸아미노)스티릴)-4H-피란 (이하 DCM 이라 함)의 유도체를 포함하여 이루어진 유기전기발광소자 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기전기발광소자는 높은 발광효율과 고순도의 색좌표를 가질 뿐만 아니라, 기존의 발광소자의 제조방법보다 합성이 간단하고 열적안정성이 우수하여 유기전기발광소자의 대량생산에 커다란 기여를 할 것으로 보인다.

【대표도】

도 5

【색인어】

유기전기발광소자, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(파라-(디메틸아미노)스티릴)-4H-피란, 적색발광재료,

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기전기발광소자 및 그 제조방법{Organic electro-luminescent device and the preparation thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 메틸렌클로라이드 용액에서의 적색 발광 도판트들의 형광스펙트럼을 도시한 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 적색유기전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도.

도 3는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 적색 유기전기발광소자의 전기발광 스펙트럼을 도시한 그래프.

도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 적색 유기전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도.

도 5는 본 발명의 실시예 3에 따른 적색 유기전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도.

도 6은 본 발명의 실시예 4에 따른 적색 유기전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도.

도 7은 본 발명의 실시예 4에 의한 적색 유기전기발광소자에서 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-줄로리달-9-에닐)-4H-피란 및 2,6-비스-(2-(5-(디부틸아미노)

페닐)비닐)-4H-피란-4-일리덴)프로판디니트릴) 도판트 농도변화에 따른 유기전기 발광스펙트럼 파장의 변화를 나타낸 그래프.

도 8은 본 발명의 실시예 5에 따른 적색 유기전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도.

도 9는 본 발명의 실시예 6에 따른 적색 유기전기발광소자의 구조를 나타낸 단면도.

도 10은 본 발명의 실시예 6에 따른 적색유기전기발광소자의 전류-전압-휘도의 특성을 도시한 그래프.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

100 : 유기전기발광소자 110 : 소자기판

120 : 양극 (ITO 전극) 130 : 제 1 절연층

150 : 유기층 151 : 정공주입층

152 : 정공수송층 153 : 발광층

154 : 전자수송층 155 : 전자주입층

160: 제 2 절연층 190 : 음극 (금속 전극)

200, 300, 400, 500, 600 : 유기전기발광소자

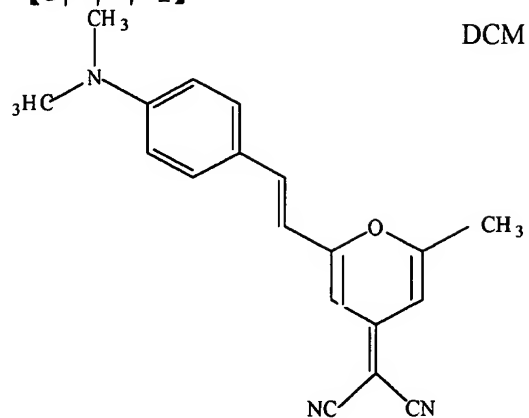
【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

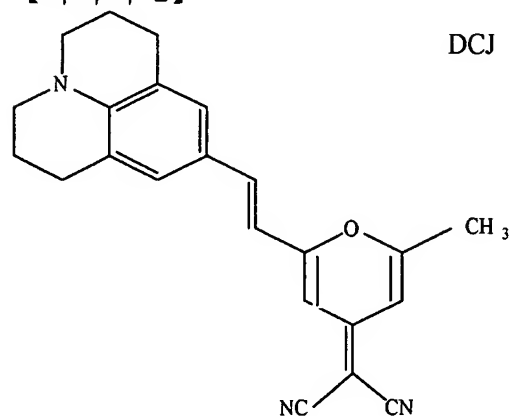
- <19> 본 발명은 유기전기발광(Electroluminescence, EL)소자 및 그 제조방법에 관한 것이다. 상세하게는 새로운 양쪽 축합형 (*bis*-condensed) DCM (4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(파라-(디메틸아미노)스티릴)-4H-피란) 유도체를 적색의 발광재료로 사용한 유기전기발광소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <20> 유기물 발광층은 전자와 홀이 재결합하여 전기발광을 나타내는 형광물질을 포함하는 것으로 가장 간단한 구조로 발광층은 Alq와 같이 녹색의 높은 형광수율을 나타내는 단일층이기도 하다.
- <21> 유기전기발광소자는 1987년 Tang의 발표이후 높은 효율, 풀 컬러(full color), 저전압구동이 가능한 평판 디스플레이에의 응용으로 많은 연구가 진행되었으나, 풀 컬러 EL 디스플레이를 만들기 위하여 높은 발광효율과 고순도의 색좌표를 가진 열적으로 안정한 RGB(Red Green Blue)발광층이 요구되고 있다.
- <22> 적색발광을 얻기 위한 종래의 기술은 적색 발광층으로 트리스-(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄 (이하 Alq3 로 약칭함) 과 같은 호스트(host)에 게스트(guest)인 DCM (하기 화학식 1)의 유도체 또는 포르피린(porphyrin)과 같은 적색의 형광물질을 수 wt% 이하로 도핑 하거나 발광층으로 유로피움과 같은 금속착물을 이용하는 방법이 있다 (*Appl. Phys. Lett.* 69, 2959(1996), *ibid*, 65, 2124(1994) 참조).

<23> 【화학식 1】



<24> Y. Hamada 등은 DCJ(하기 화학식 2)를 이용한 소자에서 상기와 같은 단점을 보완하여 자신은 발광하지 않으나 호스트로부터 도판트로 에너지를 이동시켜 주는 역할을 하는 발광보조 도판트 (emitting assist dopant, EA) 로 Rubrene을 사용하여 스펙트럼의 폭이 좁은 순수한 적색을 얻고자 시도 하였으나 아직 고순도의 적색(NTSC :상의 적색좌표: 0.67, 0.33)은 얻지 못하였다 (Appl. Phys. Lett., 75, 1682(1999)).

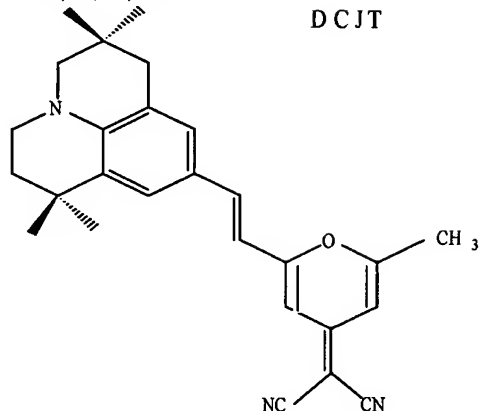
<25> 【화학식 2】



- <26> 적색 유기전기 발광을 얻기 위한 방법 중에서 Alq3 와 같은 호스트에 DCM 같은 적색 발광물질을 게스트로 도핑하였을 때 일어나는 일반적인 현상은 도판트의 농도 증가에 따라서 발광스펙트럼은 590nm-650nm의 범위로 장파장으로 이동하며 발광 효율이 낮아지는 단점이 있다.
- <27> 발광파장의 이동현상에 대하여 V. Bulovic 등은 (Chem. Phys. Lett., 287(1998)455) DCJ와 같은 적색형광 물질의 편극효과(Polarization effects)에 기인되는 것으로 편극 현상 증가 할수록, 즉 dipole moment값이 클수록 발광파장은 장파장 이동(red shift) 한다고 보고 한 바 있다.
- <28> DCM 도판트의 농도 변화에 따른 스펙트럼의 장파장 이동과 발광효율의 감소는 높은 농도에서 도판트간의 상호작용(interaction)에 기인된 것으로 농도 소광(concentration quenching)으로 잘 알려져 있다. 따라서 이 같은 농도 소광을 감소 시키기 위하여 줄로리딘 고리(julolidin ring)에 메틸기를 도입하여 DCJT(하기 화학식 3)를 합성하였다 (*Proc. 2nd Internat. Sym. Chem. Functional Dyes*, 1992, 536. 참조).

<29> 【화학식 3】

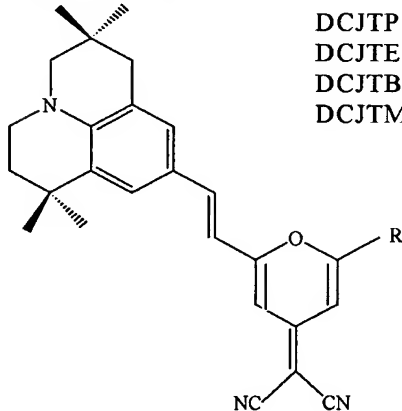
DCJT



<30> C. H. Chen 등은 활성화된 피란 고리의 메틸기를 대신하여 페닐(DCJP), 에틸(DCJTE), t-부틸(DCJPB), 메시틸(DCJTE)기와 같은 치환체를 도입시켰다(하기 화학식 4). 이 중에서 발광효율 면에서 가장 우수한 DCJTB 는 농도소광 현상을 감소 시켰으나 발광 스펙트럼은 615nm을 얻었다 (*Macromol. Symp.* 125, 49(1997), US patent number 5,908,581참조).

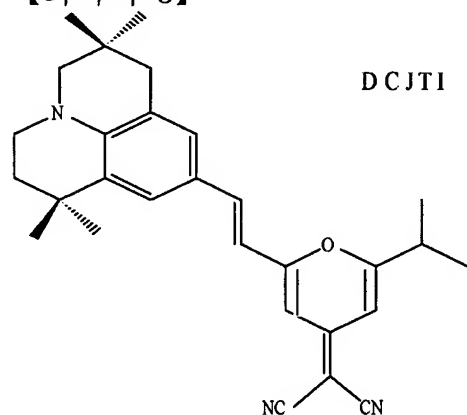
<31> 【화학식 4】

DCJTP (R=Ph)
 DCJTE (R=Et)
 DCJTB (R=*t*-Bu)
 DCJTM (R=Mesityl)



<32> 또한 C. H. Chen 등은 t-부틸기 대신하여 이소프로필기를 도입하여 DCTJB 보다 간단한 합성으로 DCJTI(하기 화학식 5)를 합성하여 저렴한 가격으로 발광 재료를 얻을 수 있었다. DCJTI는 DCJTB와 같은 615nm 의 발광 스펙트럼을 얻었으나 아직까지 고순도의 적색은 얻지 못했다 (Thin Solid Films 363, 327(2000) 참조).

<33> 【화학식 5】



<34> 전술한 것과 같이 이제까지 가장 잘 알려진 적색발광은 Alq3 호스트에 DCM 유도체를 도핑하는 방법이나 아직까지 도판트의 농도증가에 Alq3자신의 발광 (peak:524 nm)은 감소하고 적색 도판트의 발광이 증가되어 600-650 nm 의 범위에서 장파장으로 이동하는 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<35> 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 새로운 개념의 양쪽 축합된 DCM유도체를 적색 발광 재료로 사용하여 이제까지 알려진 적

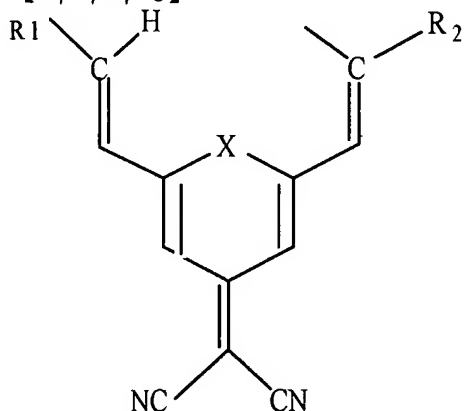
색 도판트보다 적은 농도로 NTSC (National Television System Committee)상의 고순도 적색 (CIE: 0.67,0.33) 발광을 얻을 수 있는 유기전기발광소자 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<36> 또한 본 발명은 열적으로 안정하고 합성이 간단하며, 고순도의 적색을 나타내는 유기전기발광소자 및 그 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<37> 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 6의 구조를 갖는 화합물을 포함한 유기층과 양극 및 음극을 포함하여 이루어진 유기전기 발광소자를 제공한다.

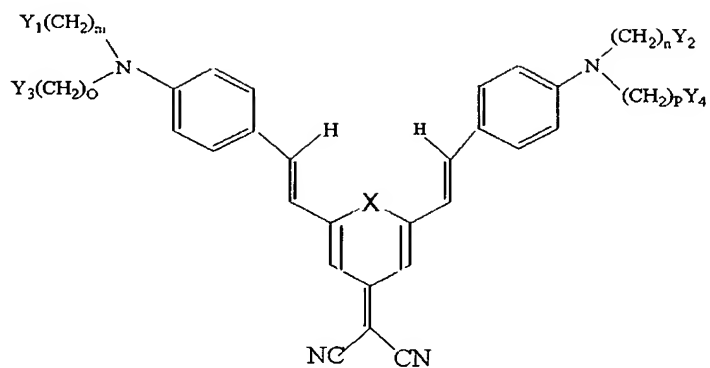
<38> 【화학식 6】



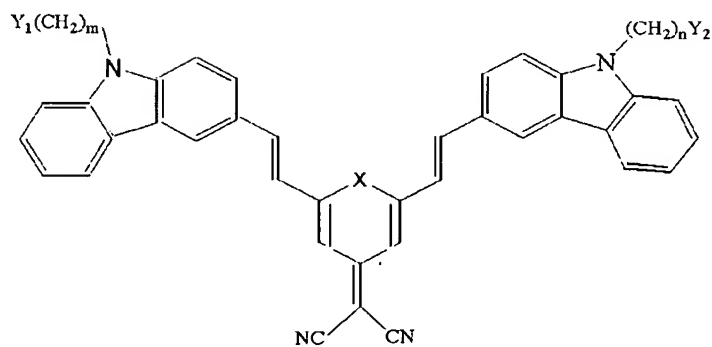
<39> 상기 식에서, X는 O, S, CH₂ 또는 NR (여기서, R은 저급알킬기), R₁ 및 R₂ 은 고리(ring)포함 3차 아민 또는 2-(디알킬아미노)티에닐 고리(ring)를 갖는 용융 고리(fused ring)를 나타낸다.

<40> 상기 화학식 1 의 구조를 갖는 화합물은 하기 화학식 7 내지 10으로 표기되는 화합물을 포함한다.

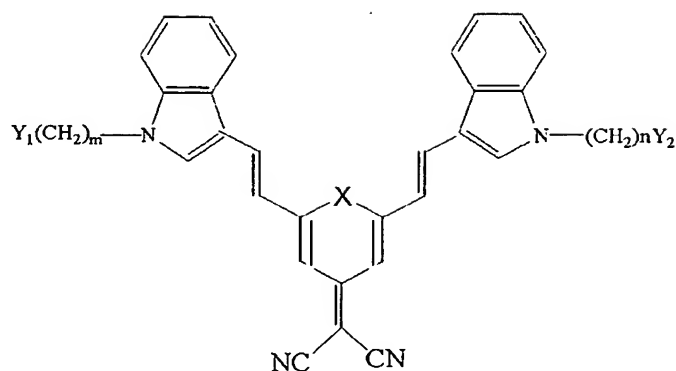
<41> 【화학식 7】



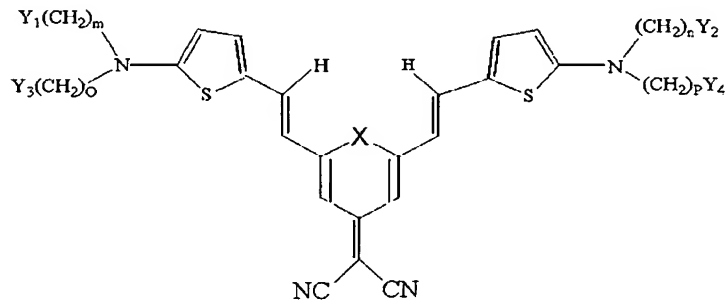
<42> 【화학식 8】



<43> 【화학식 9】



<44> 【화학식 10】



<45> 상기 화학식 7 내지 10에서,

<46> X는 O, S, CH₂ 또는 NR (R은 저급 알킬기); Y₁, Y₂, Y₃ 및 Y₄는 각각 H 또는 OH; m, n, o 및 p는 각각 1 내지 20 사이의 정수;

<47> 또는 화학식 3 및 화학식 5에서는 Y₁과 Y₃는 -CH₂CH₂-, m+o의 합이 0에서 2의 정수로 고리형 아민이고, Y₂과 Y₄는 -CH₂CH₂-, n+p의 합이 0에서 2의 정수로 고리형 아민이어도 좋다.

- <48> 상기 유기전기발광소자는 양극(110), 유기층(150) 및 음극(190)이 순차적으로 적층된 구조를 가지고 있으며, 상기 유기층의 상부 또는/및 하부에 절연층(160)이 형성된 구조로 이루어질 수도 있다.
- <49> 본 발명은 또한 소자기판(110)의 상부에 양극(120)을 형성하는 단계; 형성된 양극(120)의 상부에 상기 화학식 6의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 유기층(150)을 형성시키는 단계; 및 형성된 유기층(150)의 상부에 음극을 형성하는 단계로 이루어진 유기전기발광소자의 제조방법을 제공하며, 여기서 상기 화학식 6의 화합물을 유기층에 50 % 이하의 농도로 포함되도록 하는 것이 바람직하다. 또한 상기 유기층의 형성단계에서 화학식 6의 화합물을 고분자 매트릭스에 균일하게 혼합하여 도핑시키는 것이 바람직하다.
- <50> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 유기전기발광소자를 포함하는 자체발광 디스플레이를 제공한다.
- <51> 앞서 서술한 적색의 발광물질은 하나 또는 둘이상 형광염료가 호스트 물질에 도핑 된 것으로 이러한 방법을 사용하여 높은 효율의 EL 소자가 구성되어진다. 또한 일반적인 호스트 물질에 서로 다른 발광 파장을 가진 형광염료를 사용하여 EL소자의 색상을 얻을 수 있다. EL소자에 있어서 Alq3를 호스트로 한 도판트의 구조는 Tang에 의해 자세히 설명되어 있다. (J. Appl. Phys., 75, 3610(1989); U. S. Pat. No. 4,769,292).

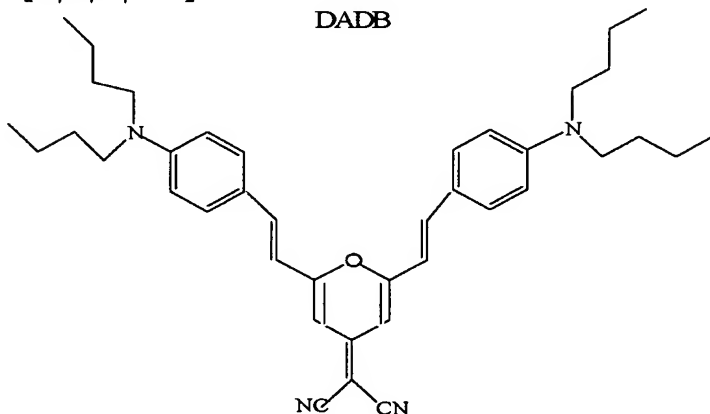
- <52> 도판트로서 형광염료를 선정하는 가장 중요한 관계는 밴드갭 (HOMO와 LUMO 사이의 에너지 차이) 에 해당하는 호스트의 에너지를 도판트로 바꾸는 것이다. 즉 호스트로부터 도판트로 효율적인 에너지 전이가 일어나는 필수 조건은 호스트 물질보다 도판트의 밴드갭이 작아야만 한다. 따라서 본 발명의 특징은 편극현상이 클수록 장파장으로 이동하여 밴드갭이 작아지며, 적색형광을 나타내는 현상 (Chem. Phys. Lett., 287(1998)455, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 12950 참조) 을 이용한 것으로 고순도의 적색발광 재료로 하이퍼 편극도(hyper polarizability)를 가진 큰 쌍극자 모멘트(large dipole moments)를 나타내는 물질을 사용하였다.
- <53> 즉 본 발명에 의해 사용되는 적색발광 화합물들은 상기 화학식 6의 구조와 같이 DCM에 기초를 둔 양쪽 축합된 Y 형태의 대칭형 구조로서 하나의 (디시아노 메틸렌)피란 의 받개(acceptor)부분과 N을 포함하는 2개의 주개(donor)부분을 포함하는 큰 편극도 (hyper polarizability)을 가진 주개-받개-주개(DAD)구조이다. 따라서 본 발명에서는 양쪽 축합된 DAD구조의 형광물질을 사용하여 고순도의 적색발광(NTSC 상의 적색좌표: 0.67, 0.33)을 얻을 수 있다.
- <54> 또한 본 발명에서 사용되는 양쪽 축합된 DCM 유도체들은 이제까지 적색형광 도판트로 가장 잘 알려진 DCJTb 또는 DCJTI 와 비교할 때 메틸기를 비활성화 할 필요 없이 바로 양쪽으로 축합하므로써, 이에 따른 반응경로를 줄일 수 있어 훨씬 간단한 공정으로 쉽게 합성할 수 장점이 있어 대량 생산면에서도 우수하고 열적으로 안정하다.

<55> 본 발명의 유기전기발광소자는 다음과 같이 세 가지의 구성요소를 포함한다. 첫째는 양극(120)기판, 둘째는 적색 발광물질을 양극 위에 도핑하여 만든 적색유기층(150), 셋째는 전자를 주입하는 음극(190)이다. 상기 유기층의 상/하부에 절연층이 삽입된 구조를 가질 수도 있는데 그러한 이중 절연층은 전하 흐름을 방지하여 누수전류를 감소시킬 뿐만 아니라 전자와 정공의 재결합 확률을 증가시켜 발광효율을 증가시킨다.

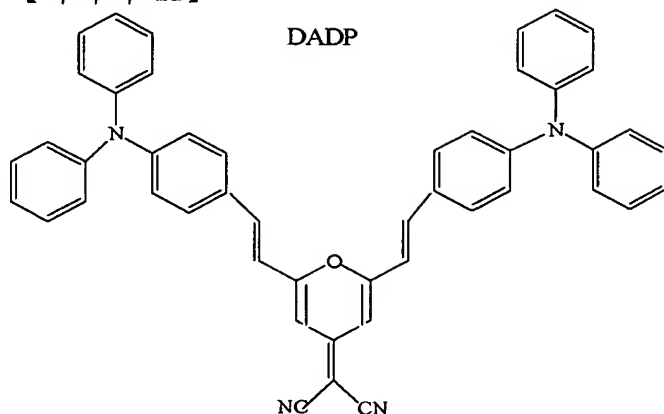
<56> 본 발명에 의한 양쪽 축합형 적색 발광물질은 Alq 와 같은 호스트 물질과 함께 열증착기를 사용하여 공증착을 통하여 발광층을 만들기도 하고, PVK 와 같은 고분자 호스트 물질에 도핑한 용액을 스핀코팅한 후 용매를 건조시켜 얇은 박막의 유기물 적색 발광층을 제조한다.

<57> 본 발명의 일실시예에서 사용된 적색 형광 도판트를 하기 화학식 11 및 12에 나타내었다.

<58> 【화학식 11】



<59> 【화학식 12】



<60> 다음의 실시예는 본 발명을 좀 더 상세히 설명하는 것이지만, 본 발명의 범주를 한정하는 것은 아니다.

<61> 실시예 1: ITO(120)/ PVK-RED-PBD(150) /Al(190)의 유기전기발광소자 제조

<62> 본 실시예에 따른 유기전기발광소자의 제조과정을 첨부한 도 2를 참고하여 설명한다.

<63> 우선 클로로포름 용매에 고분자의 호스트 물질로 폴리(N-비닐카바졸)(PVK)을 70wt%, 2-(4-비페닐릴)-5-(4-터셔리-부틸페닐)1,3,4-옥사디아졸(PBD)를 25wt% 준비하여 적색의 대칭형 DCM 유도체인 (2,6-비스-(2-(5-(4-디부틸아미노)페닐)비닐)-4H-피란-4-일리덴)프로판디나이트릴(DADB) 5wt%를 20mg/ml 농도로 제조하였다.

- <64> 이후 세정된 ITO 전극(120) 위에 적색의 발광층 용액을 스핀코팅법 (1000rpm, 30sec)으로 30 - 100nm로 도포한 후 진공오븐에서 열처리하여 용매를 제거하여 (100도, 1 시간) 적색의 고분자 발광층(150)을 형성시켰다.
- <65> 이 박막 위에 100nm 이상의 Al 을 열진공증착법 또는 스퍼터링 방법으로 형성시켜 박막(190)을 형성하여 적색의 유기전기발광소자를 제작하였다.
- <66> 이와 같이 실시예 1에 따라 제조된 소자에서 도판트(DADB)의 농도 변화에 따른 전기발광스펙트럼을 첨부한 도 3에 나타내었다.
- <67> 실시예 2: ITO(120) /PEDOT(151)/PVK-RED-PBD(153)) /Al(190)의 유기전기발광소자 제조
- <68> 본 실시예의 유기전기발광소자의 제조과정을 첨부한 도 4를 참고하여 설명한다.
- <69> 세정된 ITO 전극(120)위에 폴리에틸렌디옥시티오펜(이하 PEDOT 라 함)용액을 3000 rpm 30 sec 로 스핀코팅하여 100-200 nm 로 도포한 후 진공오븐에서 열처리 (100 도, 1 시간)하여 용매를 제거하여 정공주입층 박막(151)을 만들었다. 이 박막 위에 단층의 적색 발광층을 만들기 위하여 클로로포름 용매에 고분자의 호스트 물질로 PVK를 70wt%, PBD 20wt%, 적색의 도판트인 DADB 5wt%를 20mg/ml 농도로 준비하였다. 준비한 용액을 1000rpm, 30sec로 스핀코팅 한 후 진공오븐 (100도, 1시간)에서 용매를 제거하여 적색의 발광층(153)을 제조하였다. 이 발

광층의 상부에 100nm 이상의 Al을 열진공증착법 또는 스퍼터링 방법으로 증착시켜 음극(190)을 형성하여 적색의 유기전기발광소자를 제조하였다.

<70> 실시예 3: ITO(120)/ TPD(152) /Alq-RED(153) /Alq(154) /Al(190)의 유기전
기발광소자 제조

<71> 본 실시예에서의 유기전기발광소자는 첨부한 도 5의 단면도와 같이 기판 (110)상에 양극(120), 유기물 발광층(150), 음극(190)이 순차적으로 적층된 구조로, 특징은 유기물 발광층(150)이 정공수송층(152)과 발광층(153), 전자 수송층(154)으로 2층 이상의 구조를 이루고 있다는 데에 있다.

<72> 먼저, 양극으로서 ITO 전극(120)위에 정공수송층(152)으로서 N, N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1-비페닐-4,4-디아민(이하 TPD로 약칭)을 진공 증착법으로 증착하였다. 이때의 박막 두께는 50nm, 증착속도는 0.1 ?? 0.4 nm/s 으로 하였다.

<73> 이후, 정공수송층(152)의 상부에 적색의 발광층(153)을 만들기 위하여 호스트 물질로서 Alq3를 95wt%로 도판트 물질로서 DADB를 5wt%의 농도로 공증착(co-evaporation)하였다. 이때 박막의 두께는 50nm 이었다. 이후 발광층(153)의 상부에 전자수송층(154)으로 10nm 두께로 Alq3 박막을 만들었다. 이후 음극으로 100nm 이상의 Al 박막을 열진공증착법 또는 스퍼터링 방법으로 증착시켜 적색의 유기전기발광소자를 완성하였다.

<74> 실시예 4: ITO(120) /TPD(152) /Alq-RED(153) /Alq(154) /LiF(155) /

Al(190)의 유기전기발광소자 제조

<75> 실시예 4에 따른 유기전기발광소자는 도 6의 단면도와 같이 기판(110) 상에 양극(120), 유기물 발광층(150), 음극(190)이 순차적으로 형성된 구조로, 특징은 유기물 발광층(150)이 정공수송층(152)과 발광층(153), 전자수송층(154), 전자주입층(155)으로 3층 이상의 구조를 이루고 있다는 것이다.

<76> 우선, 양극인 ITO 전극(120)의 상부에 실시예 3에서와 동일한 방법에 의하여 정공수송층(152), 적색의 발광층(153) 및 전자수송층(154) 박막을 형성하였다. 이후 전자주입층(155)으로서 LiF, Al₂O₃, Li₂O₃ 박막을 1 nm 정도 입혔다. 이 때의 증착 속도는 0.01 nm/sec 정도로 하였다. 음극으로 100nm 이상의 Al 박막을 열진공증착법 또는 스퍼터링 방법으로 증착시켜 적색 유기전기발광소자를 완성하였다.

<77> 이와 같이 실시예 4와 같은 구조로 유기전기발광소자를 만들었을 때의 DCJ와 DADB의 도판트 농도 변화에 따른 발광 파장의 변화를 첨부 도 7에 나타내었다.

<78> 실시예 5: ITO(120) /CuPc(151)/TPD(152)/Alq-RED(153)/Alq3(154)/

LiF(155) /Al(190)의 유기전기발광소자 제조

<79> 본 실시예에 따른 유기전기발광소자는 도 8의 단면도와 같이 기판 (110)상에 양극(120), 유기물 발광층(150), 음극(190)이 순차적으로 형성된 구조로, 특

정은 유기물 발광층(150)이 정공주입층(151), 정공수송층(152), 발광층(153), 전자수송층(154) 및 전자주입층(155)의 4층 이상의 구조를 이루고 있다는 것이다.

<80> 먼저, 세정된 ITO 전극(120)의 상부에 정공주입층으로 프탈로시아닌-구리(이하 CuPc라 함) 15nm의 두께로 박막을 만들었다. PEDOT와 같은 고분자 박막을 스펀코팅하여 만들 수도 있다. 실시예 4에서와 동일한 방법으로 정공수송층, 적색 발광층, 전자수송층, 전자주입층의 박막을 각각 만들었다. 음극으로서 100nm 이상의 Al 박막을 열진공증착법 또는 스퍼터링 방법을 통하여 증착하여 적색의 유기전기발광소자를 완성하였다.

<81> 실시예 6: ITO(120) /LiF(151) /PEDOT(152) /TPD(153) /Alq-RED(154) /Alq3(155) /LiF(160) /Al(190)의 유기전기발광소자 제조

<82> 본 실시예의 유기전기발광소자는 도 9의 단면도와 같이 기판(110) 상부에 양극(120), 유기물 발광층(150), 음극(190)이 순차적으로 형성된 구조에서 이중 절연층이 부가적으로 형성된 구조를 갖는 것을 특징으로 한다. 따라서 전기발광소자의 구조는 ITO 양극(120)의 상부에 제1절연층(130), 정공주입층(151), 정공수송층(152), 발광층(153), 전자수송층(154), 전자주입층(155), 제2절연층(160) 및 음극(190)의 구조로 이루어져 있다.

<83> 먼저, 세정된 ITO 전극(120) 위에 제1절연층으로 LiF를 1nm 정도 열증착 방법으로 박막을 형성시켰다. 정공주입층으로 PEDOT을 실시예 2에서와 같은 방법으로 박막을 만들었다. 상기 실시예 4에서와 동일한 방법으로 발광층(153), 전

자수송층(154) 및 전자주입층(155)을 형성하였다. 이후 제2절연층을 제1절연층과 동일한 방법으로 형성시킨 후에 음극으로 100nm 이상의 Al 박막을 열진공증착법 또는 스퍼터링 방법으로 적층시켜 적색의 유기전기발광소자를 완성하였다.

<84> 양극(120)과 정공주입층(151) 및 전자주입층(155)과 음극(160)사이에 형성된 이중 절연층은 전하흐름을 방지하여 누수전류를 감소시킬 뿐만 아니라 전자와 정공의 재결합 확률을 증가시켜 발광효율의 증대를 가져온다.

<85> 첨부한 도면 10은 실시예 6에서 제조한 적색 유기전기 발광소자의 전류-전압-휘도 특성을 나타낸 그래프이다.

<86> 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

【발명의 효과】

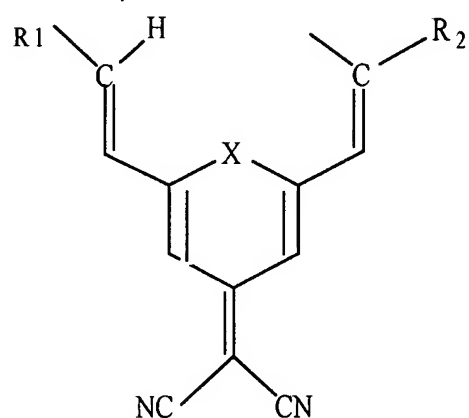
<87> 상기한 바와 같이 본 발명에서 사용되는 적색 형광염료는 양쪽 축합된 DAD 구조의 DCM유도체들로 높은 편극도(hyper polarizability)를 나타내므로 이제까지 가장 잘 알려진 DCJTB 또는 DCJTI 보다 장파장으로 이동한 고순도의 적색발광을 얻을 수 있다. 또한 기존의 적색 발광재료보다 합성이 간단하고 열적 안정성이 우수하여 적색 유기전기발광소자의 대량생산에 커다란 기여를 할 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

양극, 하기 화학식 6의 구조를 갖는 화합물을 포함한 유기층 및 음극을 포함하여 이루어진 유기전기발광소자.

(화학식 6)



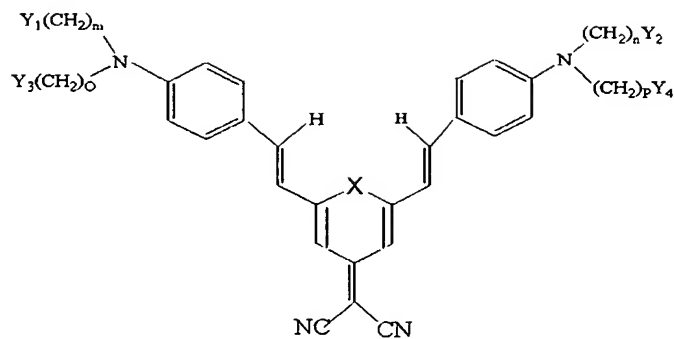
(상기 식에서, X는 O, S, CH₂ 또는 NR (여기서, R은 저급알킬기), R₁ 및 R₂ 은 고리(ring)포함 3차 아민 또는 2-(디알킬아미노)티에닐 고리(ring)를 갖는 용융 고리(fused ring)를 나타낸다.)

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 6은 하기 화학식 7인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

(화학식 7)



(상기식에서,

X 는 O, S, CH₂ 또는 NR (R은 저급 알킬기); Y₁, Y₂, Y₃ 및 Y₄ 는 각각 H 또는 OH; m, n, o 및 p는 각각 1 내지 20 사이의 정수;

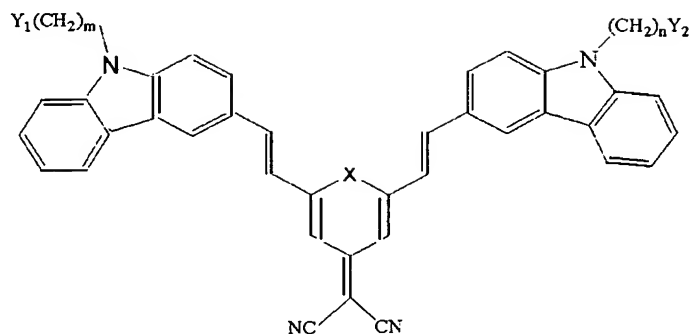
또는 화학식 3 및 화학식 5 에서는 Y₁ 과 Y₃는 -CH₂CH₂-, m+o의 합이 0에서 2의 정수로 고리형 아민이고, Y₂ 과 Y₄ 는 -CH₂CH₂ -, n+p의 합이 0에서 2의 정수로 고리형 아민이어도 좋다.)

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 6은 하기 화학식 8인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

(화학식 8)



(상기 식에서,

X 는 O, S, CH₂ 또는 NR (R은 저급 알킬기); Y₁, Y₂, Y₃ 및 Y₄ 는 각각 H 또는 OH; m, n, o 및 p는 각각 1 내지 20 사이의 정수;

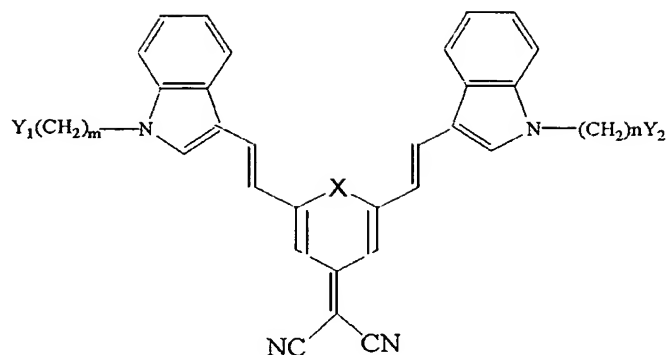
또는 화학식 3 및 화학식 5 에서는 Y₁ 과 Y₃는 -CH₂CH₂-, m+o의 합이 0에서 2의 정수로 고리형 아민이고, Y₂ 과 Y₄ 는 -CH₂CH₂ -, n+p의 합이 0에서 2의 정수로 고리형 아민이어도 좋다.)

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 6은 하기 화학식 9인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

(화학식 9)



(상기 식에서,

X 는 O, S, CH₂ 또는 NR (R은 저급 알킬기); Y₁, Y₂, Y₃ 및 Y₄ 는 각각 H 또는 OH; m, n, o 및 p는 각각 1 내지 20 사이의 정수;

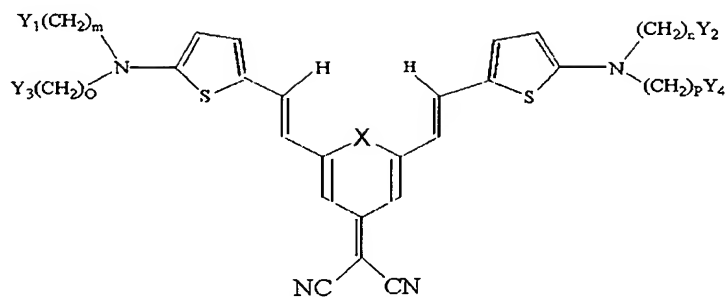
또는 화학식 3 및 화학식 5 에서는 Y₁ 과 Y₃는 -CH₂CH₂-, m+o의 합이 0에서 2의 정수로 고리형 아민이고, Y₂ 과 Y₄ 는 -CH₂CH₂-, n+p의 합이 0에서 2의 정수로 고리형 아민이어도 좋다.)

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 6은 하기 화학식 10인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

(화학식 10)



(상기 식에서,

X 는 O, S, CH₂ 또는 NR (R은 저급 알킬기); Y₁, Y₂, Y₃ 및 Y₄ 는 각각 H 또는 OH; m, n, o 및 p는 각각 1 내지 20 사이의 정수;

또는 화학식 3 및 화학식 5 에서는 Y₁ 과 Y₃는 -CH₂CH₂-, m+o의 합이 0에서 2의 정수로 고리형 아민이고, Y₂ 과 Y₄ 는 -CH₂CH₂ -, n+p의 합이 0에서 2의 정수로 고리형 아민이어도 좋다.)

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 유기전기발광소자는 양극(110), 유기층(150) 및 음극(190)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

【청구항 7】

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서,



상기 유기층(150)이 정공주입층(151), 적색발광층(153)이 순차적으로 적층된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

【청구항 8】

제 1 항 또는 제 6항에 있어서,

상기 유기층(150)이 정공주입층(151), 적색발광층(153), 전자주입층(155)이 순차적으로 적층된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

【청구항 9】

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 유기층(150)이 정공주입층(151), 적색발광층(153), 전자수송층(154), 전자주입층(155)이 순차적으로 적층된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

【청구항 10】

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 유기층(150)이 정공주입층(151), 정공수송층(152), 적색발광층(153), 전자수송층(154), 전자주입층(155)이 순차적으로 적층된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.



【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

상기 정공주입층(150)의 하부 및 상기 전자주입층의 상부에 절연층(160)이 형성된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

【청구항 12】

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 유기층(150)의 상부에 제 1절연층 및/또는 하부에 제 2절연층(160)이 형성된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

【청구항 13】

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 양극(120)은 ITO(Indium Tin Oxide)이고, 상기 음극(190)은 Al인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

【청구항 14】

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 화학식 6의 화합물이 상기 유기층에 50 % 이하의 농도로 포함된 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

【청구항 15】

제 1 항의 유기전기발광소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 자체발광 디스플레이.

【청구항 16】

소자기판(110)의 상부에 양극(120)을 형성하는 단계;

형성된 양극(120)의 상부에 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 유기층(150)을 형성시키는 단계; 및

형성된 유기층(150)의 상부에 음극을 형성하는 단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자의 제조방법.

【청구항 17】

제 16 항에 있어서,

상기 양극형성단계이후 제 1절연층(130)을 형성하는 단계 및 상기 유기층의 형성 단계 이후 제 2절연층(160)을 형성하는 단계를 부가적으로 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 18】

제 16 항에 있어서,

상기 양극은 ITO(Indium Tin Oxide)이고, 상기 음극은 Al인 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 19】

제 16 항에 있어서,

상기 화학식 6의 구조를 갖는 화합물은 상기 화학식 7의 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 20】

제 16 항에 있어서,

상기 화학식 6의 구조를 갖는 화합물은 상기 화학식 8의 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 21】

제 16 항에 있어서,

상기 화학식 6의 구조를 갖는 화합물은 상기 화학식 9의 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 22】

제 16 항에 있어서,

상기 화학식 6의 구조를 갖는 화합물은 상기 화학식 10의 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 23】

제 16 항에 있어서,

상기 화학식 6의 화합물이 상기 유기층에 50 % 이하의 농도로 포함되도록 하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

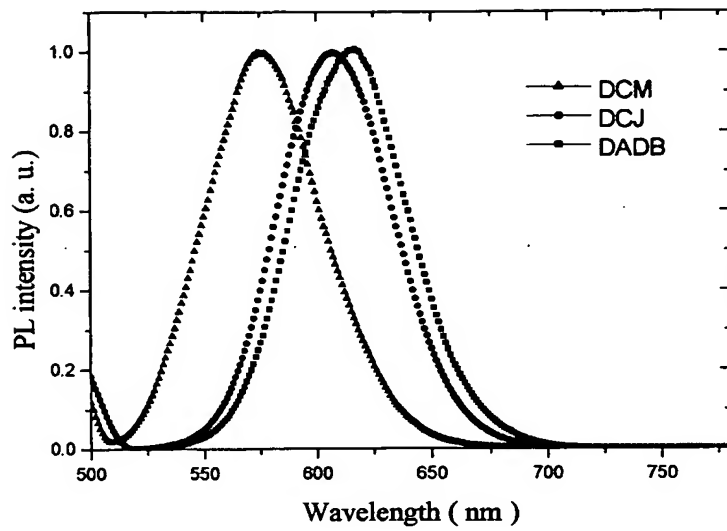
【청구항 24】

제 16 항에 있어서,

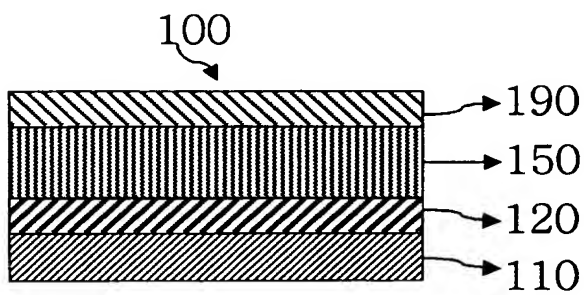
상기 유기층의 형성방법은 상기 화학식 6의 화합물을 고분자 매트릭스에 균일하게 혼합하여 도핑시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

【도면】

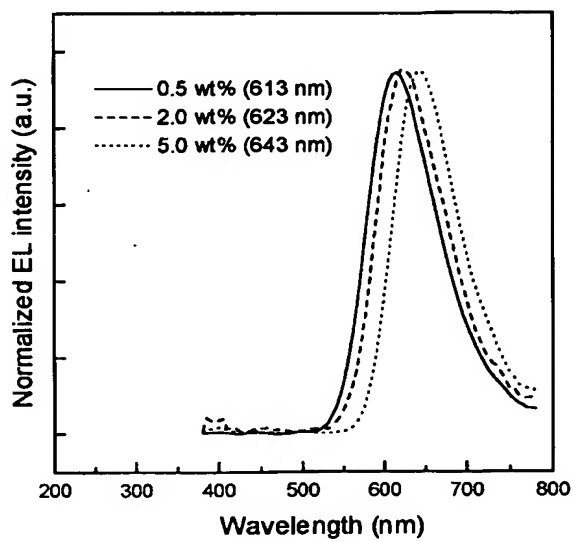
【도 1】



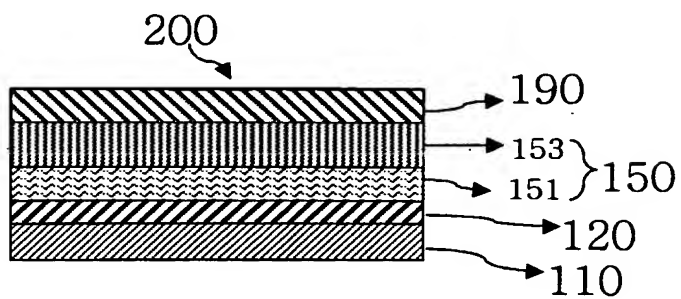
【도 2】



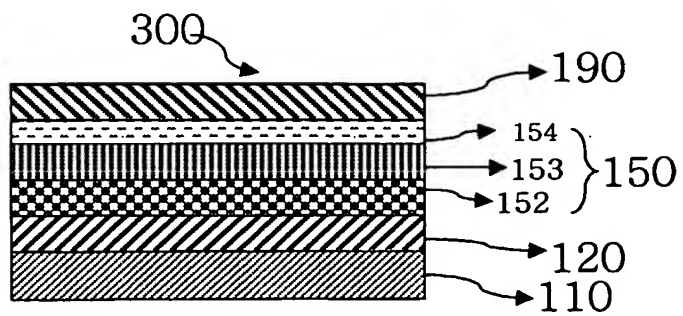
【도 3】



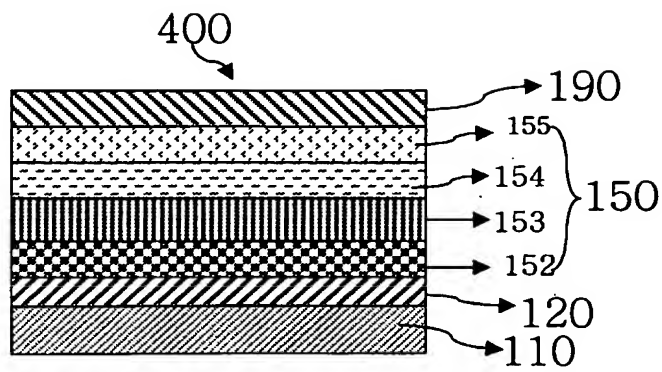
【도 4】



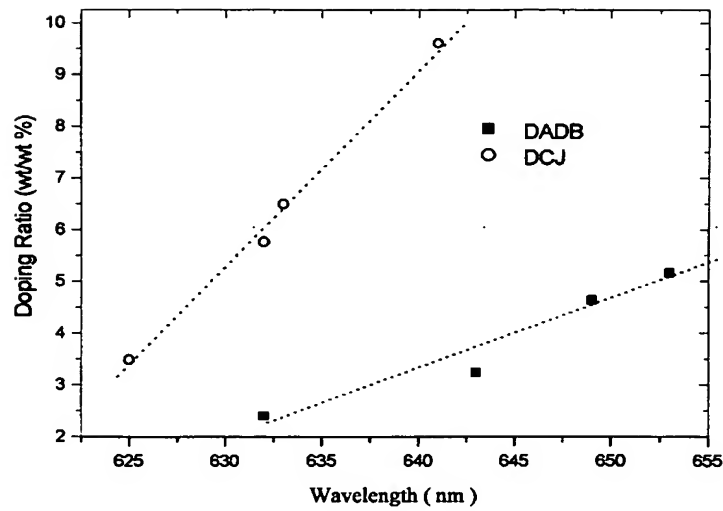
【도 5】



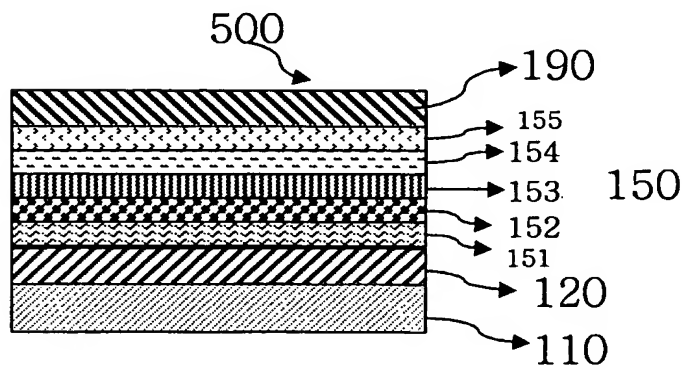
【도 6】



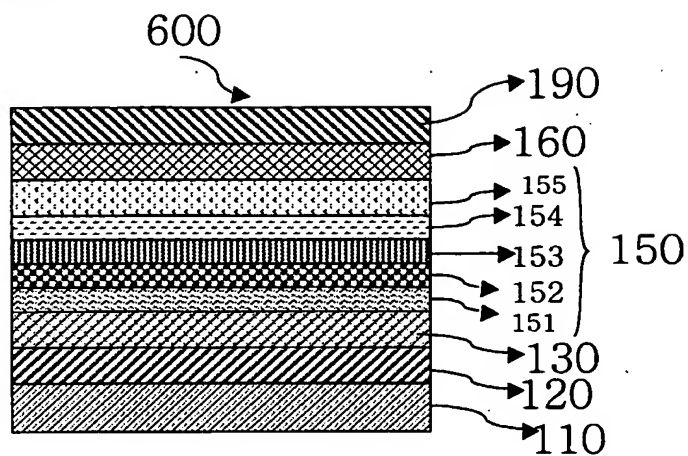
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

